

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Patentschrift
(11) DE 2814526 C2

(5) Int. Cl. 4:
C09B 57/04
C 08 J 3/20

DE 2814526 C2

(21) Aktenzeichen: P 28 14 526.8-43
(22) Anm. Idetag: 4. 4. 78
(23) Off. Tagungstag: 12. 10. 78
(25) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 1. 88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
07.04.77 CH 4431-77

(73) Patentinhaber:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

(74) Vertreter:
Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Zumstein, F.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

(72) Erfinder:
Crone, Jost von der, Dr., Riehen, CH

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 21 21 524
DE-OS 20 41 999

Zusätzlich wurde zur Einsicht für jedermann ein
Versuchsbericht und eine Mustertafel, eingegangen
am 07.01.87, bereitgehalten

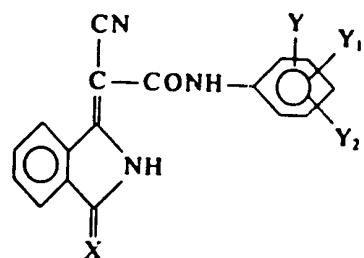
(54) Isoindolinpigmente, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

DE 2814526 C2

Patentansprüche

1. Isoindolinpigmente der Formel

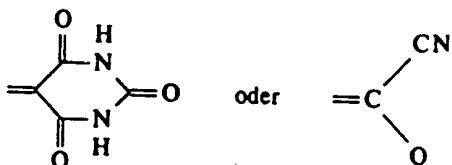
5



15

worin X eine Gruppe der Formeln

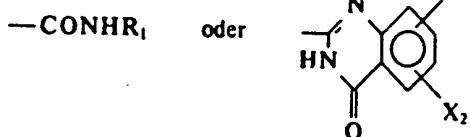
20



25

worin Q einen Rest der Formel

30



35

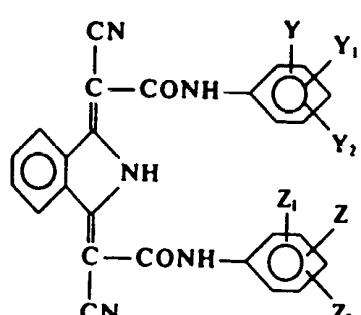
bedeutet, worin R₁ einen Di- oder Trihalogenphenyl-, einen Carbamoylphenylrest oder einen gegebenenfalls durch Halogenatome, Methyl-, Trifluormethyl-, Methoxy- oder Acetylaminogruppen substituierten Phenylcarbamoylphenylrest oder einen Phenylrest bedeutet, der kondensiert ist mit einem 5- oder 6gliedrigen Heteroring, der eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe enthält, X₁ und X₂ H- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 C-Atomen bedeuten oder worin X₁ und X₂ einen ankondensierten Benzolring bilden, Y ein H- oder Halogenatom, eine Methyl- oder Carbamoylgruppe, eine Alkanoylamino-Gruppe mit 1-4 C-Atomen, eine im Phenylrest gegebenenfalls durch Halogenatome, Methyl-, Methoxy-, Trifluormethyl- oder Acetylaminogruppen substituierte Benzoylamino- oder Phenylcarbamoylgruppe oder eine im Phenylrest gegebenenfalls durch Chloratome substituierte Phthalimidgruppe, Y₁ und Y₂ H- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 C-Atomen, bedeuten oder worin Y und Y₁ einen ankondensierten 5-6gliedrigen Heteroring bilden, der eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe enthält.

40

45

2. Isoindolinpigmente gemäß Anspruch 1 der Formel

50



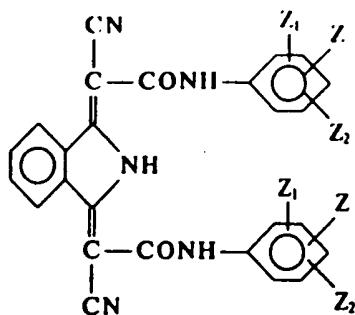
55

60

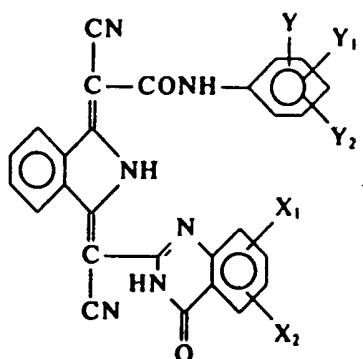
65

wobei Y, Y₁ und Y₂ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Z ein H-, Brom- oder Chloratom, eine Carbamoyl- oder eine gegebenenfalls durch Chloratome oder Methylgruppen substituierte Phenylcarbamoylgruppe, Z₁ und Z₂ H-, Brom- oder Chloratome, wobei Z₁ und Z₂ Brom- oder Chloratome bedeuten, wenn Z für H, und Z₁ und/oder Z₂ Chlor oder Brom bedeuten, wenn Z für Hal steht oder worin Z und Z₁ einen ankondensierten 5-6gliedrigen Heteroring bilden, der eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe enthält.

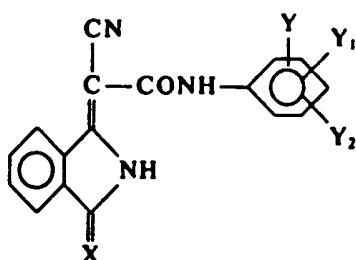
3. Isoindolinpigment gemäß Anspruch 2 der Formel



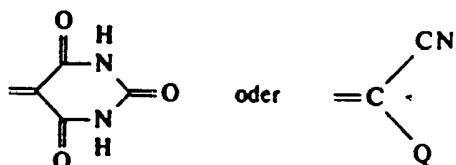
worin Z, Z₁ und Z₂ die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.
4. Isoindolinpigment gemäß Anspruch 1 der Formel



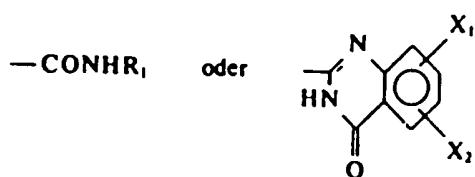
worin X₁, X₂, Y, Y₁ und Y₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
5. Verfahren zur Herstellung von Isoindolinpigmenten der Formel



worin X eine Gruppe der Formeln

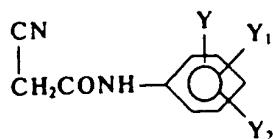


worin Q einen Rest der Formel



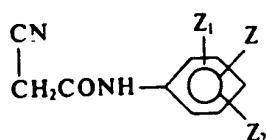
bedeutet, worin R₁ einen Di- oder Trihalogenphenyl-, einen Carbamoylphenylrest oder ein n gegebenenfalls durch Halogenatome, Methyl-, Trifluormethyl-, Methoxy- oder Acetylaminogruppen substituierten Phenylcarbamoylphenylrest oder einen Phenylrest bedeutet, der kondensiert ist mit einem 5- oder 6gliedrigen Heteroring, der eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe enthält, X₁ und X₂ H- oder Halogenato-

me, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1–4 C-Atomen bedeuten oder worin X₁ und X₂ einen ankondensierten Benzolring bilden, Y ein H- oder Halogenatom, eine Methyl- oder Carbamoylgruppe, ein Alkanoylamino-Gruppe mit 1–4 C-Atomen, eine im Phenylrest gegebenenfalls durch Halogenatome, Methyl-, Methoxy-, Trifluormethyl- oder Acetylaminogruppen substituierte Benzoylamino- oder Phenylcarbamoylgruppe oder eine im Phenylrest gegebenenfalls durch Chloratome substituierte Phthalimidgruppe, Y₁ und Y₂ H- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1–4 C-Atomen, bedeuten oder worin Y und Y₁ einen ankondensierten 5–6gliedrigen Heteroring bilden, der eine cyclisch gebundene —CONH-Gruppe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst Diiminoisoindolin mit einem Mol eines Cyanacetanilides der Formel



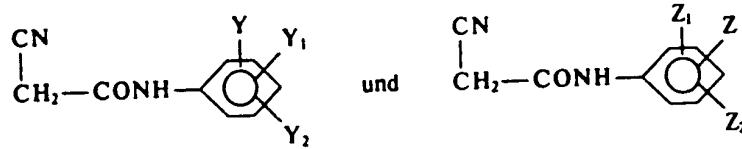
und anschließend mit der Verbindung XH₂ kondensiert.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diiminoisoindolin mit zwei Mol eines Cyanacetanilids der Formel



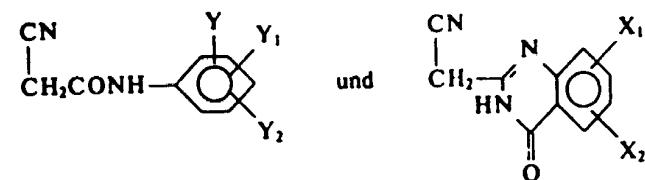
30 kondensiert, worin Z ein H-, Brom- oder Chloratom oder eine Carbamoyl- oder gegebenenfalls durch Chloratome oder Methylgruppen substituierte Phenylcarbamoylgruppe, Z₁ und Z₂ H-, Brom- oder Chloratome, wobei Z₁ und Z₂ Brom oder Chloratome bedeuten, wenn Z für H steht und Z₁ und/oder Z₂ Chloratome, wenn Z für Hal steht oder worin Z und Z₁ einen ankondensierten 5–6gliedrigen Heteroring bilden, der einen cyclisch gebundene —CONH-Gruppe enthält.

35 7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Diimino-isoindolin mit je einem Mol eines Cyanacetamides der Formel



45 kondensiert, worin Y, Y₁ und Y₂ die in Anspruch 5 und Z, Z₁ und Z₂ die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Diimino-isoindolin mit je einem Mol eines Cyanacetamides der Formeln



55 kondensiert, worin X₁, X₂, Y, Y₁ und Y₂ die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

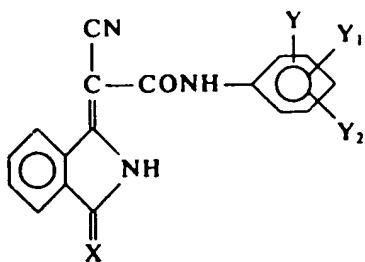
9. Verfahren zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material, gekennzeichnet durch die Verwendung der Isoindoline gemäß Anspruch 1.

Beschreibung

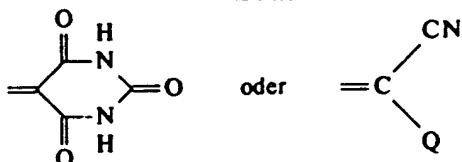
60 Die vorliegende Erfindung betrifft Isoindolinpigmente aus Diiminoisoindolin und zwei Cyanessigsäureaniliden, wovon einer im Anilidrest bestimmte Substituenten trägt, oder aus Diiminoisoindolin, einem Cyanessigsäureanilid und unsubstituierter Barbitursäure oder Cyanmethychinazolon.

65 Aus der DE-OS 21 21 524 sind Isoindolinpigmente aus Diiminoisoindolin, einem Cyanessigsäureanilid und N-substituierter Barbitursäure bekannt. Diese Verbindungen sind als Pigmente nicht immer befriedigend, insbesondere bezüglich ihrer Migrationsbeständigkeit. Mit den erfundungsgemäßen Pigmenten sind nun Isoindolin-pigmente gefunden worden, bei denen überraschenderweise die erwähnten Nachteile nicht auftreten.

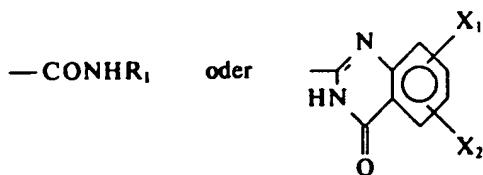
Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Isoindolinpigmente der Formel



worin X eine Gruppe der Formeln

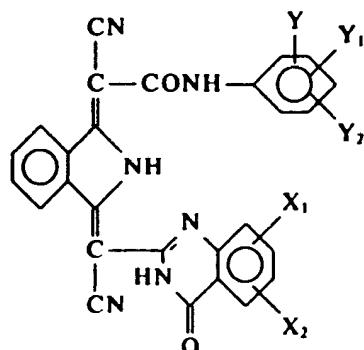


worin Q einen Rest der Formel

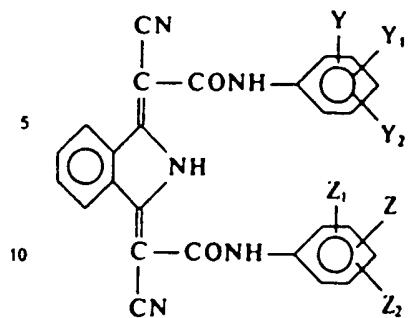


bedeutet, worin R₁ einen Di- oder Trihalogenphenyl-, einen Carbamoylphenylrest oder einen gegebenenfalls durch Halogenatome, Methyl-, Trifluormethyl-, Methoxy- oder Acetylaminogruppen substituierten Phenylcarbamoylphenylrest oder einen Phenylrest bedeutet, der kondensiert ist mit einem 5- oder 6gliedrigen Heteroring, der eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe enthält, X₁ und X₂ H- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 C-Atomen bedeuten oder worin X₁ und X₂ einen ankondensierten Benzolring bilden, Y ein H- oder Halogenatom, eine Methyl- oder Carbamoylgruppe, eine Alkanoylaminogruppe mit 1-4 C-Atomen, eine im Phenylrest gegebenenfalls durch Halogenatome, Methyl-, Methoxy-, Trifluormethyl- oder Acetylaminogruppen substituierte Benzoylamo- oder Phenylcarbamoylgruppe oder eine im Phenylrest gegebenenfalls durch Chloratome substituierte Phthalimidgruppe, Y₁ und Y₂ H- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 C-Atomen, bedeuten oder worin Y und Y₁ einen ankondensierten 5-Egliedrigen Heteroring bilden, der eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe enthält.

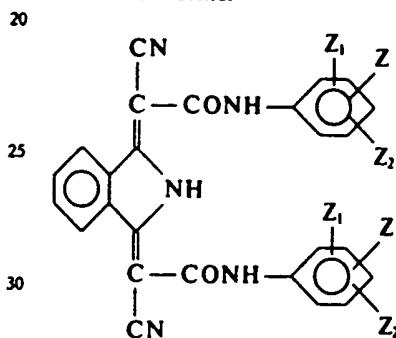
Bevorzugt sind Pigmente der Formel



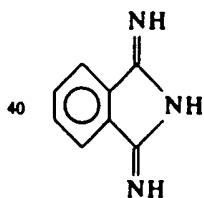
worin X₁, X₂, Y, Y₁ und Y₂ die oben angegebene Bedeutung haben.
Besonders bevorzugt sind Pigmente der Formel



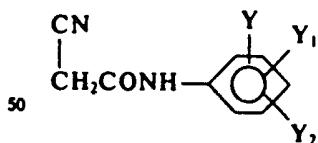
15 worin Y, Y₁ und Y₂ die oben angegebene Bedeutung haben, Z ein H-, Chlor- oder Bromatom, eine Carbamoyl- oder eine gegebenenfalls durch Chloratome oder Methylgruppen substituierte Phenylcarbamoylgruppe, Z₁ und Z₂ H-, Chlor- oder Bromatome, wobei Z₁ und Z₂ Chlor- oder Bromatome bedeuten, wenn Z für H, und Z₁ und/oder Z₂ Chlor oder Brom bedeuten, wenn Z für Halogen steht, oder worin Z und Z₁ einen ankondensierten 5-6gliedrigen Heteroring bilden, der eine cyclisch gebundene -CONH-Gruppe enthält, und insbesondere solche der Formel



35 worin Z, Z₁ und Z₂ die angegebene Bedeutung haben.
Zu den erfundungsgemäßen Pigmenten gelangt man, wenn man das Diiminoisoindolin der Formel



45 in beliebiger Reihenfolge mit je einem Mol eines Cyanacetanilides der Formel



und einer Verbindung der Formel XH₂, worin X, Y, Y₁ und Y₂ die angegebene Bedeutung haben, kondensiert.
Als Beispiele von Cyanacetaniliden seien genannt:

55 Cyanessigsäureanilid
Cyanessigsäure-2',3'- oder 4'-chloranilid
Cyanessigsäure-2',4'-dichloranilid
Cyanessigsäure-2',5'-dichloranilid
60 Cyanessigsäure-2',3'-dichloranilid
Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid
Cyanessigsäure-3',5'-dichloranilid
Cyanessigsäure-2',4',5'-trichloranilid
Cyanessigsäure-3',4',5'-trichloranilid
65 Cyanessigsäure-4'-br manilid
Cyanessigsäure-3',4'-dibromanilid
Cyanessigsäure-3'-chlor-4'-bromanilid
Cyanessigsäure-3'-bromo-4'-chloranilid

Cyanessigsäure-2',3'- oder 4'-methylanilid	
Cyanessigsäure-2',4'-dimethylanilid	
Cyanessigsäure-2',4',6'-trimethylanilid	
Cyanessigsäure-2',3'- oder 4'-m-thoxyanilid	
Cyanessigsäure-4'-acetylaminoanilid	5
Cyanessigsäure-4'-benzoylaminoanilid	
Cyanessigsäure-4'-p-chlor-benzoylamino-anilid	
Cyanessigsäure-4'-phthalimido-anilid	
Cyanessigsäure-2',5'-dichlor-4'-benzoylamino-anilid	
Cyanessigsäure-2',5'-dichlor-4'-p-chlorbenzoylamino-anilid	10
Cyanessigsäure-2',5'-dichlor-4'-methoxy-anilid	
Cyanessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-benzoylamino-anilid	
Cyanessigsäure-4'-nitroanilid	
Cyanessigsäure-3'-chlor-4'-methyl-anilid	
Cyanessigsäure-2',3'- oder 4'-methoxycarbonyl-anilid	15
Cyanessigsäure-3'-trifluormethyl-anilid	
Cyanessigsäure-2',5'-diethoxy-4'-benzoylamino-anilid	
Cyanessigsäure-2',5'-dimethoxy-chloranilid	
Cyanessigsäure-4'-carbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-3'-chlor-4'-carbamoyl-anilid	20
Cyanessigsäure-2'-methyl-4'-carbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-carbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-methyl-5'-carbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-carbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-phenylcarbamoyl-anilid	25
Cyanessigsäure-2'-methyl-5'-phenylcarbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-phenylcarbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-p-methylcarbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-p-chlorcarbamoyl-anilid	
Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-p-chlorcarbamoyl-anilid	30
Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-m-trifluormethylcarbamoylanilid	
Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-2",5"-dichlorcarbamoyl-anilid	
sowie die Cyanacetylverbindungen folgender Amine:	
5-Amino-benzimidazolon	35
5-Amino-1-methyl-benzimidazolon	
5-Amino-6-chlor-benzimidazolon	
5-Amino-6-methyl-benzimidazolon	
6-Amino-chinazolon-4	
6-Amino-2-methyl-chinazolon-4	40
7-Amino-chinazolon	
2-(4'-Aminophenyl)-chinazolon-4	
6-Amino-2,4-dihydroxychinazolin	
7-Amino-phenmorpholon-3	
6-Amino-phenmorpholon-3	45
7-Amino-6-methyl-phenmorpholon-3	
6-Amino-chinolon-2	
7-Amino-4-methyl-chinolon-2	
6-Amino-7-chlor-4-methyl-chinolon-2	
7-Amino-4,8-dimethyl-chinolon-2	50

Es handelt sich dabei um bekannte Verbindungen, die durch Erhitzen von Cyanessigester mit den entsprechenden Aminen erhalten werden.

Als Verbindungen der Formel XH_2 kommen einerseits die Barbitursäure und andererseits Cyanomethylenverbindungen der Formel



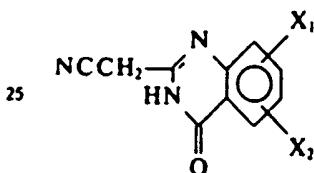
in Betracht, worin Q die angegebene Bedeutung hat.

Als Beispiele von Cyanacetaniliden der Formel $\text{CNCH}_2\text{CONHR}$, seien genannt:

Cyanessigsäure-2',3'-dichloranilid
Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid

- Cyanessigsäure-3',5'-dichloranilid
- Cyanessigsäure-2',4'-dichloranilid
- Cyanessigsäure-3',4',5'-trichloranilid
- Cyanessigsäure-3',4'-dibromanilid
- 5 Cyanessigsäure-4'-carbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-3'-chlor-4'-carbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-4'-pnthalimido-anilid
- Cyanessigsäure-3'-brom-4'-chloranilid
- Cyanessigsäure-3'-chlor-4'-bromanilid
- 10 Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-carbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-2'-methyl-5'-carbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-carbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-phenylcarbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-phenylcarbamoyl-anilid
- 15 Cyanessigsäure-2'-methyl-5'-phenylcarbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-p-chlor-phenylcarbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-2'-chlor-5'-p-methyl-phenylcarbamoyl-anilid
- Cyanessigsäure-2'-methoxy-5'-p-chlor-phenylcarbamoyl-anilid

20 Die Verbindung der Formel



30 sind ebenfalls bekannt und werden erhalten durch Kondensation von Cyanessigester mit Anthranilsäureamiden, beispielsweise

- Anthraniilsäureamid
- 2-Amino-3-chlor-benzamid
- 35 2-Amino-4-chlor-benzamid
- 2-Amino-5-chlor-benzamid
- 2-Amino-5-methyl-benzamid
- 2,3-Aminonaphtoesäureamid
- 2-Amino-4,6-dichlor-benzamid
- 40 2-Amino-5-methoxy-benzamid

Die Kondensation des Diiminoisoindolins mit den Cyanacetaniliden und der Verbindung der Formel XH_2 erfolgt vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem aliphatischen Alkohol mit 1–4 C-Atomen, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, ferner Glykolen oder Glykoläthern, offenkettigen oder cyclischen Amiden, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, einem halogenierten Benzol, wie Mono-, Di- oder Trichlorbenzol oder Nitrobenzol oder einer aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Mono- oder Dichloressigsäure, Fumarsäure, Milchsäure oder Weinsäure oder einer aromatischen Carbonsäure, wie Benzoësäure, Phthalsäure oder Salicylsäure, wobei auch Mischungen der genannten Lösungsmittel verwendet werden können. Zur Herstellung von asymmetrischen Dikondensationsprodukten kann es von Vorteil sein, wenn zuerst mit den Cyanacetaniliden die Monokondensationsprodukte hergestellt werden. Die Umsetzung zu den Monokondensationsprodukten erfolgt vorteilhaft in neutralen organischen Lösungsmitteln beispielsweise einem aliphatischen Alkohol mit 1–4 C-Atomen, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol oder Butanol, wobei ein Überschuß an Diiminoisoindolin verwendet wird. Falls nötig, können sie isoliert und gereinigt werden. Der Ersatz der ersten Iminogruppe des Diiminoisoindolins erfolgt in der Regel schon bei Temperaturen unter 100°. Der Austausch der zweiten Iminogruppe hingegen erfordert Temperaturen zwischen 100–200°.

Die erhaltenen Pigmente fallen zumeist schon in der Hitze aus und können durch Abfiltrieren und gegebenenfalls durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln in reiner Form isoliert werden.

Die erhaltenen Pigmente besitzen im allgemeinen eine gute Textur und können meistens als Rohprodukte verwendet werden. Falls nötig oder gewünscht, kann man die Rohprodukte durch Mahlen oder Kneten in eine feindisperse Form überführen. Dabei werden zweckmäßig Mahlhilfsmittel, wie anorganisch und/oder organische Salze in Gegenwart oder Abwesenheit organischer Lösungsmittel verwendet. Auch durch Behandeln der Rohpigmente mit organischen Lösungsmitteln kann oft eine Verbesserung der Eigenschaften erreicht werden.

Nach dem Mahlen werden Hilfsmittel wie üblich entfernt, lösliche anorganische Salze z. B. mit Wasser und wasserunlösliche organische Hilfsmittel beispielsweise durch Wasserdampfdestillation.

Die erfundungsgemäß erhaltenen Pigmente eignen sich zum Färben von hochmolekularem organischem Material natürlicher oder künstlicher Herkunft. Es kann sich z. B. um Naturharze, trocknende Öle oder Kautschuk handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, beispielsweise um Chlorkaut-

schuk, um ölmodifizierte Alkydharze oder um Cellulosederivate, wie Viskose, Acetylcellulose und Nitrocellulose, und besonders um vollsynthetische organische Polyplaste, d. h. um Kunststoffe, die durch Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition hergestellt sind. Aus der Klasse dieser Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyäthylen, Polypropylen, Polylisobutyle, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polycarbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen; Polyamide; die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenol, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste; die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie z. B. Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, und ferner die unter dem Namen "Epoxydharze" bekannten Polyadditions- bzw. Polykondensationsprodukte von Epichlorhydrin mit Diolen oder Polyphenolen; ferner die sogenannten Thermoplasten, d. h. die nicht härtbaren Polyplaste. Es sei betont, daß nicht nur die einheitlichen Verbindungen, sondern auch Gemische von Polyplasten, sowie Mischkondensate und Mischpolymerisate, wie z. B. solche auf Basis von Butadien, erfahrungsgemäß pigmentiert werden können.

Die erfahrungsgemäßigen Pigmente sind für das Färben von Vinyl-, Polyolefin- und Styrolpolymerisaten, wie von Polyplasten, wie von als Lackrohstoffe bekannten, sogenannten Filmbildnern oder Bindemitteln, besonders von Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharzen, Melaminharzen und Harnstoff-Formaldehydharzen geeignet. Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, daß man ein solches Pigment gegebenenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Gießen oder durch Spritzguß in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzufüllen. Als solche können z. B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfahrungsgemäßigen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Pigmentfarbstoffes in die Polyplasten eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den Verbindungen der Formel (I) noch Füllstoffe bzw. andere fargebende Bestandteile wie Weiß-, Bunt- oder Schwarzpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die Pigmente gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen wie Füllmitteln, andern Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, daß man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Die pigmentierten hochmolekularen organischen Materialien enthalten im allgemeinen Mengen von 0,001 bis 30 Gew.-% Pigment, bezogen auf den zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Stoff, Polyplasten und Lacke vorzugsweise 0,1 bis 5%, Druckfarben vorzugsweise 10 bis 30%. Die zu wählende Menge an Pigment richtet sich in erster Linie nach der gewünschten Farbstärke, ferner auch der Schichtdicke des Formlings und schließlich gegebenenfalls auch nach dem Gehalt an Weißpigment im Polyplast.

Die pigmentierten hochmolekularen organischen Substanzen weisen sehr echte, gelbe bis rote Farbtöne auf und zeichnen sich durch Reinheit des Farbtones, gute Licht-, Wetter-, Migrations-, Überlackier- und Lösungsmittelchtheit sowie Hitzebeständigkeit aus. Die Pigmente weisen auch eine derart gute Farbstärke auf, daß sie selbst nach Überführung in eine deckende Form noch farbstarke Färbungen ergeben.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfahrung. Darin sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

3,57 g 1-(Cyan-3'4'-dichlorphenylcarbamoylmethylen)-3-imino-isoindolin und 4,58 g Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid werden unter Röhren in 50 ml Eisessig auf Rückflußtemperatur erhitzt. Sobald das Reaktionsgemisch durch den ausfallenden, orangen Farbstoff dickflüssig wird, verdünnt man mit 50 ml Dimethylformamid und erhitzt weitere 2 Stunden zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf 100° wird das gebildete Pigment abgenutscht, mit Methanol, Aceton und Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Man erhält so 4,4 g 1,3-Di-(cyan-3',4'-dichlorphenylcarbamoyl-methylen)-isoindolin, das sich in dieser Form direkt als Pigment in Anstrich- und Kunststofffarben einarbeiten läßt. Die damit erzielten Färbungen zeichnen sich durch einen reinen, rotstichig-gelben Farbton aus mit hervorragenden Echtheiten, insbesondere guter Lösungsmittel-, Licht- und Wetterechtheit aus. Das eingesetzte 1-(cyan-3',4'-dichlorphenylcarbamoyl-methylen)-3-imino-isoindolin erhält man nach bekannter Methode aus Diiminoisoindolin und Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid durch Kondensation in siedendem Methanol im Molverhältnis 2 : 1.

Beispiel 2

2,9 g Diiminoisoindolin und 11,45 g Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid werden in 100 ml o-Dichlorbenzol 2 Stunden auf 70° erwärmt, wobei sich das gelbe Monokondensationsprodukt bildet. Nun fügt man 5 ml Essigsäure zu und erhöht die Reaktionstemperatur auf 140–150°. Nach 5 Stunden läßt man auf 100° abkühlen, saugt ab, wascht mit Methanol und Wasser und trocknet. Man erhält so 9,8 g Pigment, das die gleichen Eigenschaften wie das in Beispiel 1 beschriebene Produkt aufweist.

Pigmente mit den gleich guten Echtheiten werden erhalten, wenn in diesem Beispiel das o-Dichlorbenzol

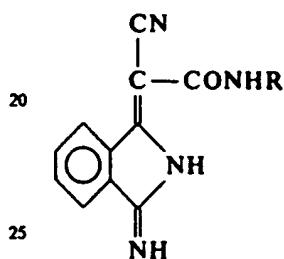
durch Nitrobenzol oder Trichlorbenzol und die Essigsäure durch eine der folgenden Säuren: Propionsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Phthalsäureanhydrid, Salicylsäure, Fumarsäure, Milchsäure oder Weinsäure ersetzt wird.

5 Eine besonders gute Lösungsmittel-Echtheit wird erreicht, wenn in Beispiel 2 die Essigsäure durch Ameisensäure ersetzt wird.

Beispiel 3

10 Wie in Beispiel 1 werden 12,9 g 1-(Cyan-4'-chlorphenylcarbamoyl-methylen)-3-imino-isoindolin und 18,3 g Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid zuerst in 200 ml Eisessig erhitzt und dann mit 200 ml Dimethylformamid verdünnt. Nach dem Abkühlen auf 100°, Absaugen und Waschen mit Methanol und Wasser erhält man 16,6 g eines orangen Pigmentes, das sich zum Einfärben von Lacken eignet. Es werden Färbungen von guter Überlackier-, Licht- und Wetterechtheit erzielt.

15 In der nachfolgenden Tabelle I sind weitere Pigmente beschrieben, die man erhält, wenn man nach den Angaben des Beispiels 3 die Verbindungen der Formel



worin R die in Kolonne II angegebene Bedeutung hat, mit Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid kondensiert.

30 Tabelle I

Bsp. Nr.	R	Farbton in Lacken
35 4	Phenyl	orange
5	3,4-Dichlorphenyl	rotstichig-gelb
6	4-Carbamoylphenyl	orange
7	3-Chlor-4-carbamoylphenyl	orange
8	4-Methylphenyl	rot
40 9	3,4-Dimethylphenyl	orange
10	2,4,5-Trichlorphenyl	gelb
11	4-Phthalimidophenyl	orange
12	3-Chlor-4-methylphenyl	orange
13	2-Methoxycarbonylphenyl	gelb
45 14	2,5-Dichlor-4-p-chlorbenzoylaminophenyl	rotstichig-gelb
15	2,5-Diäthoxy-4-benzoylaminophenyl	braun
16	4-Methoxy-2-nitrophenyl	orange

Beispiel 17

50 3,2 g 1-(Cyan-4'-chlorphenylcarbamoyl-methylen)-3-imino-isoindolin und 4,58 g Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid werden unter Röhren in 50 ml Nitrobenzol 2 Stunden auf 180° erhitzt. Der ausgefallene, orange Farbstoff wird bei 100° abgesaugt, mit Methanol, Aceton und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 3,2 g Pigment, das durch Mahlen in Isopropanol mit Hilfe von Mahlkörpern in seine Verteilung gebracht wird. In 55 Lacks eingearbeitet erreicht man damit orange Färbungen mit hohen Echtheiten.

Beispiel 18

60 1,45 g Diiminoisoindolin, 3,43 g Cyanessigsäure-3',4'-dichloranilid und 0,97 g Cyanessigsäure-4'-chloranilid werden in 50 ml o-Dichlorbenzol auf 100° erhitzt. Nun tropft man 5 ml Ameisensäure zu und erwärmt anschließend auf 150°. Nach 4 Stunden läßt man auf 100° abkühlen, saugt das Pigment ab, wäscht mit Alkohol, Aceton und Wasser und trocknet. Man erhält so 3,7 g eines Pigmentpulvers mit hervorragender Lösungsmittel-Echtheit. Das Rohprodukt eignet sich direkt zum Einfärben von Lacken, wobei gelborange Färbungen mit hohen Echtheiten erzielt werden.

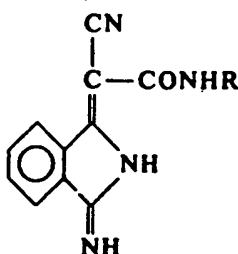
65

Beispiel 19

2,88 g 1-(Cyan-phenylcarbamoyl-methylen)-3-iminoisoindolin und 1,28 g Barbitursäure werden in 50 ml Eis-

essig unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Dabei bildet sich das rotgefärbte Umsetzungsprodukt als dicker Niederschlag. Man verdünnt mit 50 ml Dimethylformamid und erhitzt weitere 10 Minuten auf 120–130°. Der unlösliche Farbstoff wird bei 100° abgenutscht, mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Man erhält so 3,6 g Pigment, das direkt zum Färben von Anstrichstoffen eingesetzt werden kann. In Lacken eingearbeitet zeichnet sich das Pigment durch einen reinen orangen Farbton, gute Licht- und Wetterbeständigkeit sowie eine hohe Überlackiererechtheit aus.

In der nachfolgenden Tabelle II sind weitere Pigmente beschrieben, die man erhält, wenn man nach den Angaben des Beispiels 19 die Verbindungen der Formel



worin R die in Kolonne 2 angegebene Bedeutung hat, mit Barbitursäure kondensiert.
Die Pigmente zeichnen sich durch gute Echtheiten aus.

Tabelle II

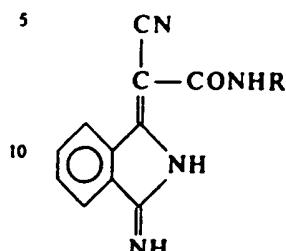
Bsp. Nr.	R	Farbton in Lacken
20	4-Chlorphenyl	rot
21	4-Methylphenyl	rot
22	2,4-Dichlorphenyl	rot
23	2,5-Dichlorphenyl	gelb
24	3,5-Dimethylphenyl	orange
25	3,5-Dichlorphenyl	gelb
26	3,4-Dimethylphenyl	rot
27	2-Chlorphenyl	orange
28	4-Carbamoylphenyl	orange
29	4-Phthalimidophenyl	braun
30	4-Bromphenyl	orange
31	4-Benzoylaminophenyl	braun
32	3-Chlorphenyl	orange
33	4-Acetylaminophenyl	braun
34	2-Methoxycarbonylphenyl	gelb
35	4-Methyl-2-nitrophenyl	rotstichig-gelb
36	2-Methyl-5-carbamoyl-phenyl	rotstichig-gelb
37	2-Chlor-5-carbamoylphenyl	gelb
38	4-Nitrophenyl	gelb
39	3-Chlor-4-carbamoylphenyl	orange
40	4-p-Chlorphenylcarbamoylphenyl	orange
41	2-Methyl-5-p-chlorphenylcarbamoylphenyl	gelb
42	2-Äthoxycarbonylphenyl	gelb
43	2-Chlor-5-p-chlorphenylcarbamoylphenyl	gelb
44	2-Methoxy-5-p-chlorphenylcarbamoylphenyl	orange
45	2-Chlor-5-p-methoxyphenylcarbamoylphenyl	gelb
46	2-Chlor-5-p-acetylaminophenylcarbamoylphenyl	gelb
47	2-Methoxy-5-2',5'-dichlorphenylcarbamoylphenyl	rotbraun
48	2-Chlor-5-2'-methoxyphenylcarbamoylphenyl	gelb
49	2-Carbamoylphenyl	gelb
50	2-Methyl-5-2',5'-dichlorphenylcarbamoylphenyl	orange
51	2-Methylphenyl	orange
52	2-Methoxyphenyl	braun

Beispiel 53

2,88 g 1-(Cyan-phenylcarbamoyl-methylen)-3-iminoisoindolin und 3,7 g 2-Cyanmethyl-chinazolon werden in 50 ml Eisessig unter Rühren während 10 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Der gebildete schwerlösliche, orange Farbstoff wird heiß abgesaugt, mit Methanol, Aceton und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 4,0 g des reinen Bismethin-isoindolinpigmentes, das in PVC-Folien eingearbeitet reine orangefarbige Färbungen mit guter

Migrations- und Lichtechnik liefert.

In der nachfolgenden Tabelle III sind weitere Pigmente beschrieben, die man erhält, wenn man nach den Angaben des Beispiels 53 die Verbindungen der Formel



worin R die in Kolonne 2 angegebene Bedeutung hat, mit Cyanmethyleverbindungen der Formel $\text{NCCH}_2 - \text{R}_3$, worin R_3 die in Kolonne III angegebene Bedeutung hat, kondensiert. Die Pigmente zeichnen sich durch Reinheit und gute Echtheit aus.

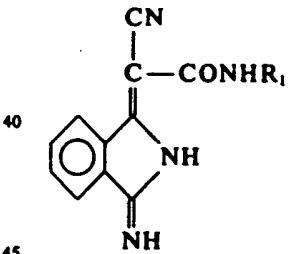
20

Tabelle III

Bsp. Nr.	R	R_3	Farbton in PVC-Folien
25			
54	4-Methylphenyl	2-Chinazolyl	orange
55	4-Phthalimido-Phenyl	2-Chinazolyl	blaustichig-rot
56	4-Carbamoylphenyl	2-Chinazolyl	rot
30	57	7-Chlor-2-chinazolyl	blaustichig-rot
58	4-Methylphenyl	6-Chlor-2-chinazolyl	scharlach
59	Phenyl	6-Chlor-2-chinazolyl	orange

In der nachfolgenden Tabelle IV sind weitere Pigmente aufgeführt, die man nach den Angaben des Beispiels 1 erhält, wenn man Verbindungen der Formel

35



mit Cyanessigsäureaniliden der Formel $\text{NCCH}_2\text{CONHR}_1$, kondensiert, wobei R_1 die in Kolonne II angegebene Bedeutung hat. Die erhaltenen Pigmente zeichnen sich durch gute Echtheiten aus.

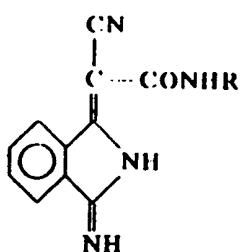
50

Tabelle IV

Bsp. Nr.	R_1	Farbton in Lacken
55	60	rotstichig-gelb
61	3,4-Dibromphenyl	rotstichig-gelb
62	3,4,5-Trichlorphenyl	gelb
63	4-Carbamoylphenyl	orange
64	3-Chlor-4-carbamoylphenyl	orange
65	4-Phthalimidophenyl	rotstichig-gelb

In der nachfolgenden Tabelle V sind weitere Pigmente aufgeführt, die man nach Angaben des Beispiels 3 erhält, wenn man Verbindungen der Formel

65



mit Cyanessigsäureaniliden der Formel $\text{NCCH}_2\text{CONHR}_1$, kondensiert, wobei R und R_1 die in Kolonne II und III angegebenen Bedeutungen haben. Die erhaltenen Pigmente zeichnen sich durch gute Echtheiten aus.

Tabelle V

Bsp. Nr.	R	R_1	Farbton in Lacken
66	Phenyl	4-Carbamoylphenyl	gelb
67	4-Chlorphenyl	3-Chlor-4-carbamoylphenyl	gelb
68	4-Chlorphenyl	3-Chlor-4-carbamoylphenyl	orange
69	Phenyl	5-Benzimidazolonyl	braun
70	4-Chlorphenyl	7-Chinazolyl	orange
71	4-Chlorphenyl	2-Chlor-5-phenylcarbamoylphenyl	gelb
72	4-Chlorphenyl	2-Chlor-5-carbamoylphenyl	rotstichig-gelb
73	4-Chlorphenyl	2-Methyl-5-carbamoylphenyl	gelb
74	4-Chlorphenyl	2-Methoxy-5-phenylcarbamoylphenyl	orange
75	Phenyl	2-Chlor-5-carbamoylphenyl	orange
76	4-Chlorphenyl	3-Chlor-4-p-chlorphenylcarbamoylphenyl	orange
77	4-Chlorphenyl	2-Chlor-5-p-chlorphenylcarbamoylphenyl	rotstichig-gelb
78	4-Chlorphenyl	2-Methyl-5-m-chlorphenylcarbamoylphenyl	orange
79	4-Chlorphenyl	2-Methoxy-5-p-chlorphenylcarbamoylphenyl	orange
80	4-Chlorphenyl	2-Methoxy-5-2',5'-dichlorphenylcarbamoylphenyl	orange
81	4-Chlorphenyl	2-Chlor-5-p-methylphenylcarbamoylphenyl	gelb
82	Phenyl	2-Chlor-5-p-chlorphenylcarbamoylphenyl	gelb
83	4-Methoxy-carbonylphenyl	2-Chlor-5-carbamoylphenyl	gelb
84	Phenyl	2-Methoxy-5-phenylcarbamoylphenyl	gelb
85	3,4-Dichlorphenyl	4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl	braun

Beispiel 86

0,6 g des nach Beispiel 1 hergestellten Pigments werden mit 67 g Polyvinylchlorid, 33 g Dioctylphthalat, 2 g Dibutylzinnidlaurat und 2 g Titandioxyd zusammengemischt und auf einem Walzenstuhl während 15 Minuten bei 160°C zu einer dünnen Folie verarbeitet. Die so erzeugte rotstichig-gelbe Färbung ist farbstark, migrations-, hitze- und lichtecht.

Beispiel 87

1,00 g des nach Beispiel 19 hergestellten Pigments wird mit 4,00 g Druckfurnis der Zusammensetzung

29,4% Leinöl-Standöl	(300 Poise).
67,2% Leinöl-Standöl	(20 Poise),
2,1% Kobaltoctoat	(8% Co) und
1,3% Bleioctoat	(24% Pb)

auf einer Engelsmann-Anreibmaschine fein angerieben und hierauf mit Hilfe eines Klischees im Buchdruckverfahren mit 1 g/m² auf Kunstdruckpapier gedruckt. Man erhält starke, orange Drucke von guter Transparenz und gutem Glanz und guter Lichtechtheit.

Das Pigment eignet sich auch für andere Druckverfahren, wie Tiefdruck, Offsetdruck, Flexodruck und ergibt hier ebenfalls sehr gute Resultate.

Beispiel 88

10 Zu 100 g eines Einbrennlackes, der aus 58,5 g einer 60%igen Lösung eines Kokosalkydharzes in Xylol, 23 g einer 65%igen Lösung eines Melaminlackharzes in Butanol, 17 g Xykl und 1,5 g Butanol besteht, gibt man 1 g des Pigmentes gemäß Beispiel 3 und 5 g Titandioxyd. Man mahlt das Gemisch 48 Stunden in einer Kugelmühle und spritzt den so pigmentierten Lack auf eine gereinigte Metalloberfläche. Nach dem Einbrennen bei 120° erhält man eine orange Färbung von guter Farbstärke, Licht-, Überlackier- und Wetterechtheit.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65